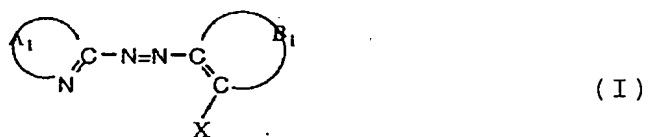


JP-A-9-277703

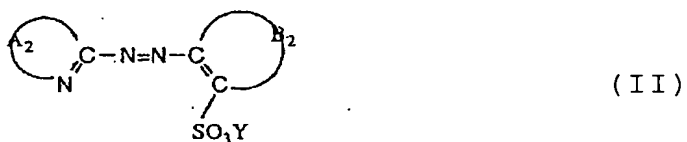
[Problem] An optical recording medium is provided which is suitable for record and reproduction due to a laser beam of 600-700 nm.

[Means for Resolution] The optical recording medium that contains a dye represented by the following general formulas (I) or (II) in the recording layer.

[Formula 1]



[Formula 2]



(In the formulas, A₁ and A₂ are isoxazole, oxazole, pyrazole, or the like.)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-277703

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	Y
C 0 9 B 45/14			C 0 9 B 45/14	Z
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
// C 0 7 D 231/38			C 0 7 D 231/38	B
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-93851

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 岡本 祐子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 黒瀬 裕

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 塚原 貴子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

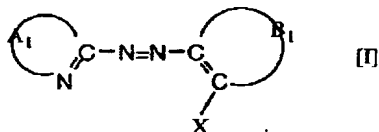
(54) 【発明の名称】 光学記録媒体及び記録方法

(57) 【要約】

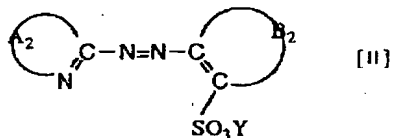
【課題】 600～700nmのレーザー光による記録、再生に適した光学記録媒体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) 又は (II) で表わされる色素と記録層に含有する光学記録媒体。

【化1】



【化2】



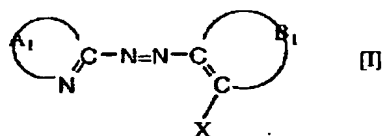
(式中、A₁、A₂ は、イソキサゾール、オキサゾール、ピラゾール等。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に光ビームによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられた光学記録媒体において、該記録層が下記一般式〔I〕

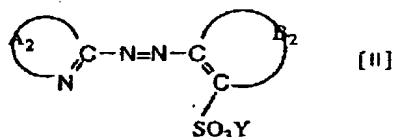
【化 1】



(式中、A₁ はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にチアジアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、ピラゾール、イミダゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基を表わし、B₁ はそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香族を形成する残基を表わし、X は -OY、-COOY を表わし、Y は水素原子またはカチオンを表わす。) で示されるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有することを特徴とする中心波長 600～700 nm のレーザー光で記録再生するための光学記録媒体。

【請求項 2】 基板上にレーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられた光学記録媒体において、該記録層が下記一般式〔II〕

【化 2】



(式中、A₂ はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にイソキサゾール、オキサゾール、ピラゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基を表わし、B₂ はそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香族を形成する残基を表わし、Y は水素原子またはカチオンを表わす。) で示されるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有することを特徴とする中心波長 600～700 nm のレーザー光で記録再生するための光学記録媒体。

【請求項 3】 B₁ または B₂ がベンゼン環である請求項 1 または 2 に記載の光学記録媒体。

【請求項 4】 記録層上に金属の反射層及び保護層を設けることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の光学記録媒体。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光学記録媒体に波長 600～700 nm のレーザー光を照射することにより記録部を形成させることを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アゾ系化合物と金

2

属との金属キレート化合物を用いた光学記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、発振波長の短い半導体レーザーの開発が進められ、従来の 780 nm、830 nm よりも短波長のレーザー光を用いたより高密度の記録再生可能な光学記録媒体が求められている。従来提案されている光学記録媒体としては、光磁気記録媒体、相変化記録媒体、カルコゲン酸化物系光記録媒体、有機色素系光記録媒体等がある。これらの中で、安価でプロセス上容易であるという点で、有機色素系光記録媒体は有意性を有するものと考えられている。また、有機色素系光記録媒体には記録可能なコンパクトディスク (CD-R) として、反射率の高い金属層を有機色素層の上に積層したタイプのものが広く知られている。

【0003】 ところで、短波長半導体レーザー記録用の有機色素系光学記録媒体では、CD-R のレーザー波長より短い波長のものを用い、レーザーのビーム径をより微小なものにして高密度記録にすることができ、現在提案されているものは、記録時の色素の分解による記録部の変形が大きいという問題や、変調度があまり得られないという問題、その他に耐光性、耐久性の不十分という問題を有している。また、特開昭 62-30090 号公報では、記録層にアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有することを特徴とする光記録媒体について記載されているが、保存安定性の不十分という欠点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決する光学記録媒体として、アゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を用いた光学記録媒体を提供することを目的とするものである。

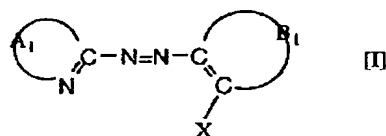
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこの目的を達成するべく鋭意検討した結果、下記一般式〔I〕または〔II〕で示されるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を記録層に含有することにより、記録再生特性に優れ、高密度記録が可能な耐光性、耐久性に優れた光学記録媒体が得られることを見出した。すなわち本発明は基板と記録層からなり、該記録層が下記一般式

〔I〕または〔II〕

【0006】

【化 3】

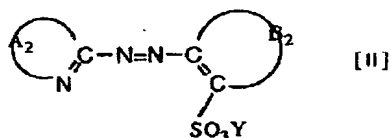


【0007】 (式中、A₁ はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にチアジアゾール、イソ

キサゾール、オキサゾール、ピラゾール、イミダゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基を表わし、 B_1 はそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香族を形成する残基を表わし、 X は $-OY$ 、 $-COOY$ を表わし、 Y は水素原子またはカチオンを表わす。)

【0008】

【化4】



【0009】(式中、 A_2 はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にイソキサゾール、オキサゾール、ピラゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基を表わし、 B_2 はそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香族を形成する残基を表わし、 Y は水素原子またはカチオンを表わす)。で示されるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有

10

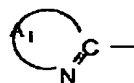
とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明につき詳細に説明する。本発明のアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有することを特徴とする光学記録媒体は、中心波長600~700nmのレーザー光に対する記録再生特性が優れ、高密度記録が可能であり、さらに耐光性、耐久性に優れている。本発明におけるアゾ系化合物としては、前記一般式【I】において、 A_1 はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にチアジアゾール、イソキサゾール、オキサゾール、ピラゾール、イミダゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基であればよく、それらの群であれば、特に制限されない。例えば、一般式【I】において

【0011】

【化5】

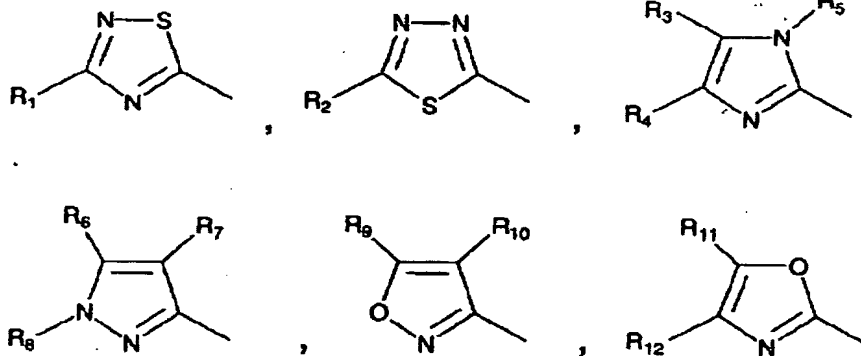


20

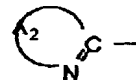
【0012】としては下記のものが挙げられる。

【0013】

【化6】



【化7】



前記一般式【II】において、 A_2 はそれが結合している炭素原子および窒素原子と一緒にイソキサゾール、オキサゾール、ピラゾールからなる群より選択された複素環を形成する残基であればよく、それらの群であれば、特に制限されない。例えば、一般式【II】において

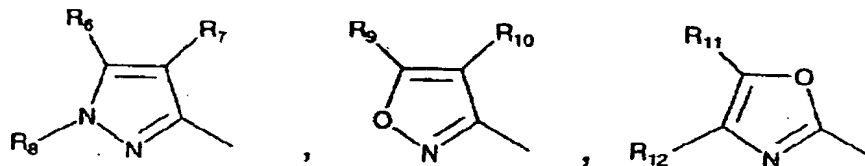
【0014】

40

【0015】としては下記のものが挙げられる。

【0016】

【化8】



【0017】(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立して水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の炭素

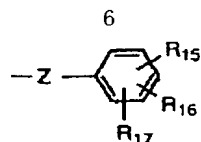
50

数1~6の直鎖または分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル等の炭素数3~6の環状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ

基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等の炭素数2~7のアルキルカルボニル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル等の炭素数3~6の環状のアルケニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン基；ホルミル基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1~6のヒドロキシアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基；ニトロ基；シアノ基；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基等の炭素数1~10のアルキルアミノ基；メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、*n*-プロポキシカルボニルエチル基、*n*-プロポキシカルボニルプロピル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基等の炭素数3~7のアルコキシカルボニルアルキル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基等の炭素数1~6のアルキルチオ基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*n*-ペンチルスルホニル基、*n*-ヘキシルスルホニル基等の炭素数1~6のアルキルスルホニル基；ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基等の置換基を有していてもよい炭素数6~16のアリール基；置換基を有していてもよい炭素数7~17のアリールカルボニル基； $-CR_{13}=C(CN)R_{14}$ (R_{13} は水素原子、または前記 $R_1 \sim R_{12}$ において定義したものと同義の炭素数1~6のアルキル基を表わし、 R_{14} はシアノ基または前記 $R_1 \sim R_{12}$ において定義したものと同義の炭素数2~7のアルコキシカルボニル基を表わす。)

【0018】

【化9】

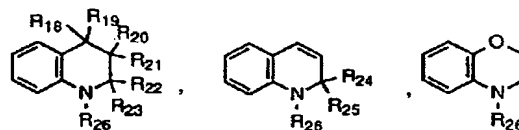


【0019】 ($R_{15} \sim R_{17}$ はそれぞれ独立して水素原子またはニトロ基を表わし、ZはO, S, SCH_2 , SO_2 , SO_2CH_3 を表わす。)；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、ヘプタフルオロイソブチル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基等の炭素数1~6のフルオロアルキル基；トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロポキシ基、ヘプタフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ-*n*-ブトキシ基、パーフルオロ-*tert*-ブトキシ基、パーフルオロ-*sec*-ブトキシ基、パーフルオロ-*n*-ペンチルオキシ基、パーフルオロ-*n*-ヘキシルオキシ基等炭素数1~6のフルオロアルコキシ基；トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオロ-*n*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*tert*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*sec*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*n*-ペンチルチオ基、パーフルオロ-*n*-ヘキシルチオ基等炭素数1~6のフルオロアルキルチオ基等を表わす。)

前記一般式〔I〕または〔II〕において、 B_1 、 B_2 のそれぞれはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香族を形成する残基であればよく、特に制限されないが、例えばベンゼン環、ナフタレン環、

【0020】

【化10】



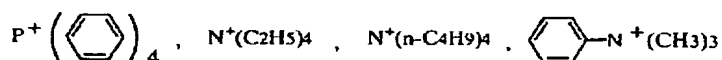
【0021】 ($R_{18} \sim R_{25}$ はそれぞれ独立して水素原子または前記 $R_1 \sim R_{12}$ において定義したものと同義の炭素数1~6のアルキル基を表わす。 R_{26} は下記定義に示す。)等の芳香環を形成する残基等の異種原子を含有する芳香環を形成する残基が挙げられ、特にベンゼン環が好ましい。また、Bは $-NR_{26}R_{27}$ (ここで、 R_{26} および R_{27} はそれぞれ独立して水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基等の炭素数1~20の直鎖または分岐のアルキル基、

好ましくは炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～10の直鎖または分岐のアルケニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル等の炭素数3～10の環状のアルキル基を表わす。かかる炭素数1～20の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～10の直鎖または分岐のアルケニル基、炭素数3～10の環状のアルキル基は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、エトキシプロポキシ基、メトキシブトキシ基、エトキシブトキシ基等の炭素数2～12のアルコキシアルコキシ基；メトキシメトキシメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシメトキシメトキシ基、エトキシメトキシエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基等の炭素数3～15のアルコキシアルコキシ基；アリルオキシ基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～12のアリールオキシ基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；テトラヒドロフリル基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、*n*-プロピルスルホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ基、*n*-ブチルスルホニルアミノ基、*tert*-ブチルスルホニルアミノ基、*sec*-ブチルスルホニルアミノ基、*n*-ペンチルスルホニルアミノ基、*n*-ヘキシルスルホニルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ*

*シ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基、*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、*n*-ヘキシルカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルキルカルボニルオキシ基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基、*sec*-ブトキシカルボニルオキシ基、*n*-ペンチルオキシカルボニルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニルオキシ基等で置換されていてもよい。さらにR₂₆およびR₂₇で表わされる前述の炭素数6～12のアリール基および前述の炭素数3～10の環状のアルキル基は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基またはビニル基で置換されていてもよい。)；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン基；シアノ基；ニトロ基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*n*-ペンチルスルホニル基、*n*-ヘキシルスルホニル基等の炭素数1～6のアルキルスルホニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；およびチオシアナート基から選ばれる1以上の置換基を有していてもよい。前記一般式〔I〕または〔II〕において、Yは水素原子、またはNa⁺、Li⁺、K⁺等の無機系の陽イオンもしくは

【0022】

【化11】



【0023】等の有機系の陽イオン等のカチオンを表わす。本発明において、アゾ系化合物とキレート化合物を

形成する金属としては、一般に該アゾ系化合物とキレート化合物を形成する能力のある金属なら特に制限はないが、Ni、Co、Fe、Zn、Cu、Pd、Pt、Ru、Rh、Osなどの遷移金属が好ましく、耐光性、耐久性の点から特にNi、Coが好ましい。

【0024】本発明の短波長記録用光学記録媒体は、基本的には基板と前記アゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含む記録層とから構成されるものであるが、さらに必要に応じて基板上に下引き層を設けることができる。好ましい層構成の一例としては、記録層上に金、銀、アルミニウムの様な金属反射層および保護層を設けた高反射率の媒体が挙げられる。金属反射層は、耐久性の点から特に金、銀または、それらと他の金属との合金が好ましい。前記基板としては、使用するレーザー光に対して透明なものが好ましく、ガラスや種々のプラスチックが用いられる。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。高生産性、コスト、耐吸湿性の点から射出成型ポリカーボネート樹脂基板が特に好ましい。

【0025】本発明の光学記録媒体におけるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を含有する記録層の記録膜の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法等一般に行われている薄膜形成法で成膜することができるが、量産性、コスト面からスピナー法が好ましい。また、必要に応じてバインダーを使用することもできる。バインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等既知のものが用いられる。

【0026】スピナー法による成膜の場合、回転数は500～5000rpmが好ましく、スピンコートの後、場合によっては、加熱あるいは溶媒蒸気にあてる等の処理を行ってもよい。また、記録層の安定や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物（たとえば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ α -ジケトン等）を含有していてもよい。さらに、必要に応じて他の色素を併用することもできる。他の色素としては別の種類の同系統の化合物で

もよいし、トリアリールメタン系色素、アゾ系色素、シアニン系色素、スクワリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素等他系統の色素でもよい。

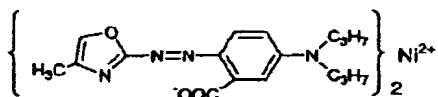
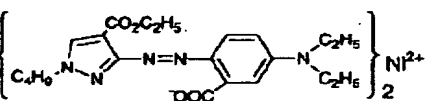
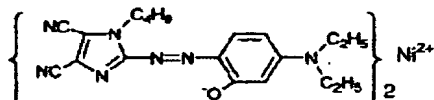
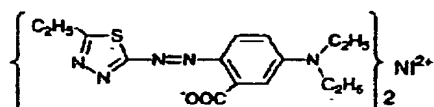
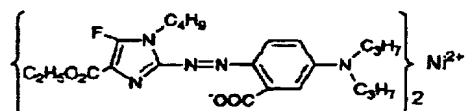
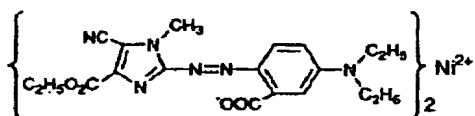
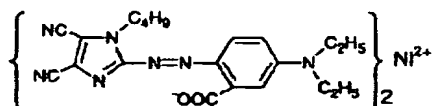
【0027】ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法、特にスピナー法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、基板を侵さない溶媒なら特に限定されない。例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、n-ヘキサン、n-オクタン等の炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の炭化水素系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒等が挙げられる。本発明の光学記録媒体の記録層は基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。また、基板上に記録層を設けた2枚の媒体を貼り合わせたものでもよい。

【0028】上記のようにして得られた光学記録媒体への記録は、基板の両面または片面に設けた記録層にレーザー光をあてることにより行う。レーザー光の照射された部分には、レーザー光エネルギーの吸収による、分解、発熱、溶融等の記録層の熱的変形が起こる。記録された情報の再生は、レーザー光により、熱的変形が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取ることにより行う。また、レーザーとしては各種のものを使用することができるが、特に、軽量性、取扱の容易さ、コンパクト性、コスト等の点から半導体レーザーが好適である。本発明の光学記録媒体は、一般式〔I〕または〔II〕で示されるアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物を記録層に含有することにより、中心波長600～700nmの半導体レーザー光を光源として用いた場合に良好な特性を有するものである。一般式〔I〕において、特に好ましいアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物の例としては下記のものが挙げられる。

【0029】

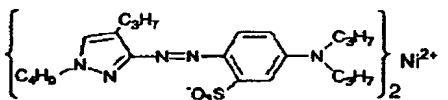
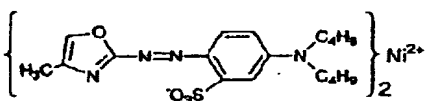
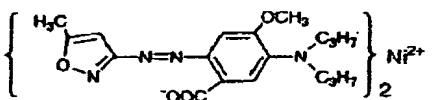
【化12】

12



*例としては下記のものが挙げられる。

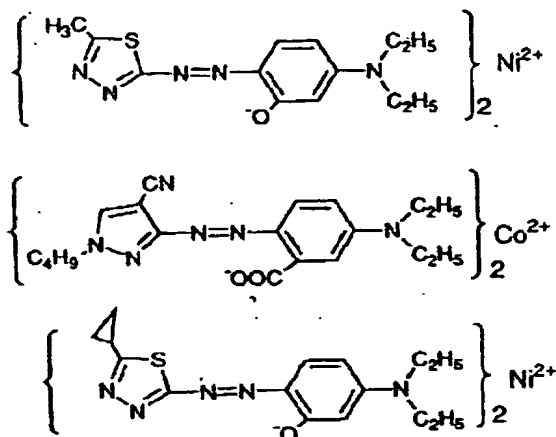
【化 1 3】



ザーを用いた場合に好ましいアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物の例としては下記のものが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

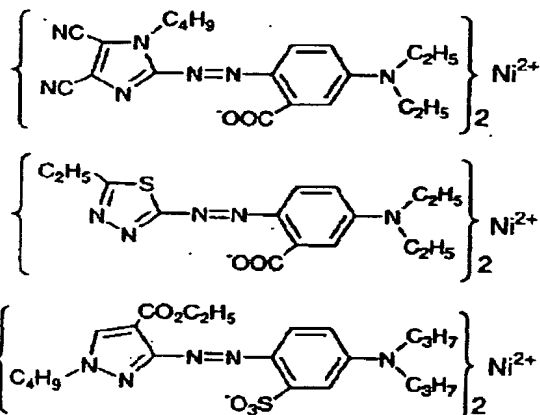
【化14】



【0034】また、一般式〔I〕または〔II〕において、特に中心波長650nm近傍の半導体レーザーを用いた場合に好ましいアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物の例としては下記のものが挙げられる。

【0035】

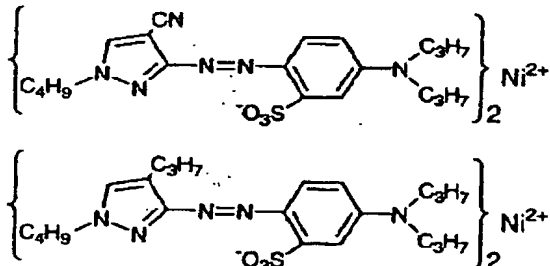
【化15】



【0036】一般式〔I〕または〔II〕において、特に中心波長680nm近傍の半導体レーザーを用いた場合に好ましいアゾ系化合物と金属との金属キレート化合物の例としては下記のものが挙げられる。

【0037】

【化16】



【0038】

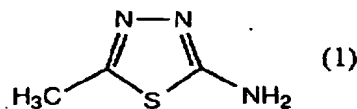
【実施例】以下実施例によりこの発明を具体的に説明するが、かかる実施例はその要旨を越えない限り、本発明を限定するものではない。また、ε（分子吸光係数）は、金属一原子に対して二分子のアゾ系化合物が配位したものととして算出した。

実施例1

(a) 製造例

【0039】

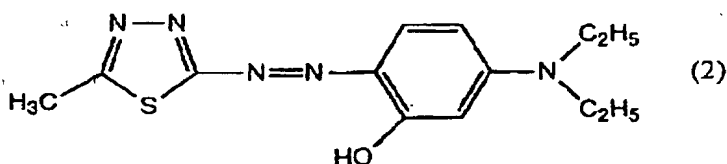
【化17】



【0040】上記構造式(1)で示される2-アミノ-5-メチル-1,3,4-チアジアゾール2.30gを酢酸20ml、プロピオン酸10mlに溶解し、0~5℃で硫酸13mlを滴下し、0~5℃で43%ニトロシル硫酸7.09gを加えジアゾ化した。得られたジアゾ液をメタノール100mlにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール4.29g、尿素0.8g、酢酸ナトリウム8.0gを溶解させた溶液に0~5℃で滴下し、2時間攪拌後、一晚放置した。析出した結晶をろ別し、乾燥して下記構造式(2)で示される赤色結晶1.27gを得た。

【0041】

【化18】



【0042】前記のようにして得られた構造式(2)で示されるアゾ化合物1.00gをメタノール100ml、THF20mlに溶解し、室温で酢酸ニッケル四水和物0.51gのメタノール10ml溶液を加えた後、室温で3時間攪拌し、水30mlを加えた。析出した結晶をろ別し、これをメタノールで洗浄し、乾燥して緑褐色結晶のニッケルキレート化合物0.74gを得た。この化合物の λ_{\max} (クロロホルム中)は525nm ($\epsilon = 8.6 \times 10^4$)であった。

【0043】(b) 記録媒体例

前記のようにして得られたニッケルキレート化合物をオクタフルオロペンタノールに溶解し、1.2wt%にした。これを50℃下で30分間超音波分散した後、0.2 μ mのフィルターでろ過し、その液を回転数800rpmでポリカーボネート基板にスピンコートした。この膜厚は、約200nmであった。次にこの塗布膜を80℃のオーブンで乾燥した後、塗布膜の上にスパッタリング法により膜厚80nmのAu膜を成膜し、反射層を形成した。さらに、この反射層の上に紫外線硬化樹脂をスピンコートし、これに紫外線を照射して硬化させ、記録媒体とした。塗布膜の λ_{\max} は586nmであった。

(c) 光記録法

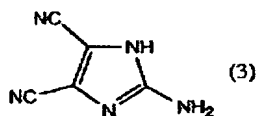
上記記録媒体を中心波長640nmの半導体レーザー評価機で記録したところ、線速度3.0m/s、周波数3MHz、duty30%、記録パワー9.0mWで、C/Nが55dBの良好な記録特性が得られた。

【0044】実施例2

(a) 製造例

【0045】

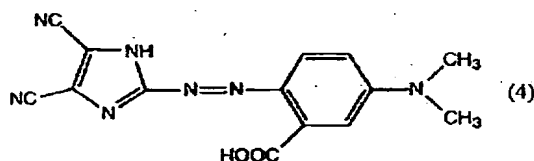
【化19】



【0046】上記構造式(3)で示される2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール2.66gを水80ml、35%塩酸4.5mlに溶解し、0~5℃で亜硝酸ナトリウム1.52gの水溶液6mlを滴下し、ジアゾ化した。得られたジアゾ液をメタノール30mlにN,N-ジメチル-3-アミノ安息香酸3.96g、尿素0.8g、酢酸ナトリウム8.0gを溶解させた溶液に0~5℃で滴下し、2時間攪拌後、一晩放置した。析出した結晶をろ別し、乾燥して下記構造式(4)で示される緑色結晶5.55gを得た。

【0047】

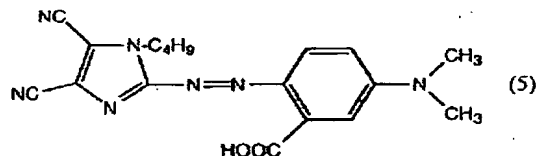
【化20】



【0048】前記のようにして得られた構造式(4)で示されるアゾ化合物3.09gと炭酸カリウム1.38gをDMF37mlに溶解し、ヨウ化ブチル2.21gを滴下した後、70℃に加熱した。70℃で2時間攪拌後放冷し、水20mlを加え析出した副生成物を除去し、残液を2N塩酸でpH2~4にした。析出した結晶をろ別し、乾燥して下記構造式(5)で示される赤色結晶1.00gを得た。

【0049】

【化21】



【0050】前記のようにして得られた構造式(5)で示されるアゾ化合物0.73gをメタノール50ml、THF50mlに溶解し、室温で酢酸ニッケル四水和物0.60gのメタノール20ml溶液を加えた後、室温で5時間攪拌した。析出した結晶をろ別し、これをメタノールで洗浄し、乾燥して濃緑色結晶のニッケルキレート化合物0.33gを得た。この化合物の λ_{\max} (クロロホルム中)は566nm ($\epsilon = 8.2 \times 10^4$)であった。

(b) 記録媒体例

前記のようにして得られたニッケルキレート化合物を実施例1と同様にして記録媒体を作製した。塗布膜の λ_{\max} は590nmであった。

(c) 光記録法

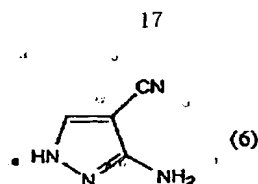
上記記録媒体を中心波長650nmの半導体レーザー評価機で実施例1と同様に記録したところ、記録パワー10mWで、C/Nが53dBの良好な記録特性が得られた。

実施例3

(a) 製造例

【0051】

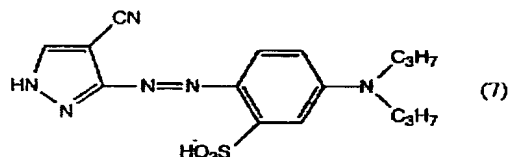
【化22】



【0052】上記構造式(6)で示される3-アミノ-4-ピラゾールカルボニトリル3.24gを水120ml、35%塩酸6.6mlに溶解し、0~5℃で亜硝酸ナトリウム2.28gの水溶液10mlを滴下し、ジアゾ化した。得られたジアゾ液をメタノール15mlに10

【0053】

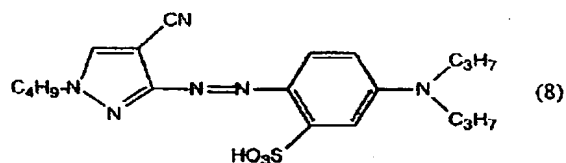
【化23】



【0054】前記のようにして得られた構造式(7)で示されるアゾ化合物3.00gと炭酸カリウム1.10gをDMF30mlに溶解し、ヨウ化ブチル1.77gを滴下した後、70℃に加熱した。70℃で5時間撹拌後放冷し、水17mlを加えた。析出した結晶をろ別し、乾燥して下記構造式(8)で示される濃赤色結晶0.60gを得た。

【0055】

【化24】



【0056】前記のようにして得られた構造式(8)で示されるアゾ化合物0.43gをメタノール60mlに溶解し、室温で酢酸ニッケル四水和物0.30gのメタノール10ml溶液を加えた後、室温で5時間撹拌した。析出した結晶をろ別し、これをメタノールで洗浄し、乾燥して紫色結晶のニッケルキレート化合物0.14gを得た。この化合物の λ_{\max} (クロロホルム中)は594nm ($\epsilon = 7.5 \times 10^4$)であった。

【0057】(b)記録媒体例

前記のようにして得られたニッケルキレート化合物を実施例1と同様にして記録媒体を作製した。塗布膜の λ_{\max} は608nmであった。

(c)光記録法

上記記録媒体を中心波長680nmの半導体レーザー評価機で実施例1と同様に記録したところ、記録パワー9.0mWで、C/Nが57dBの良好な記録特性が得られた。

実施例4~8

実施例4~8は、実施例1~3と同様に実施した。実施例1~8のニッケルキレート化合物の溶液 λ_{\max} (クロロホルム中)と塗布膜 λ_{\max} を下記の表に示す。

【0058】

30 【表1】

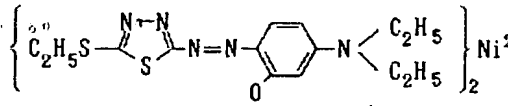
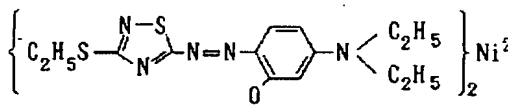
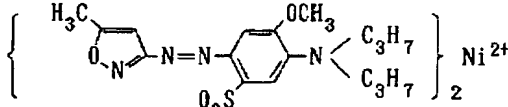
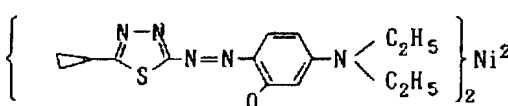
表 1

実施例	金属キレート化合物	溶液 λ_{\max} (nm)	塗布膜 λ_{\max} (nm)
1	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{O} \end{array} \right\}_2 \text{Ni}^{2+}$	525	586
2	$\left\{ \begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NC} \quad \text{OOC} \end{array} \right\}_2 \text{Ni}^{2+}$	566	590
3	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \\ \text{CN} \quad \text{O}_3\text{S} \end{array} \right\}_2 \text{Ni}^{2+}$	594	608
4	$\left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{O} \end{array} \right\}_2 \text{Ni}^{2+}$	524	565

【0059】

50 【表2】

表 1 つづき

実施例	金属キレート化合物	溶液 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	塗布膜 $\lambda_{\max}(\text{nm})$
5		531	543
6		525	578
7		524	585
8		520	540

【0060】比較例1～3

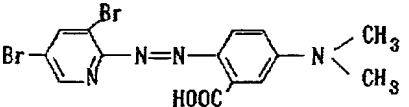
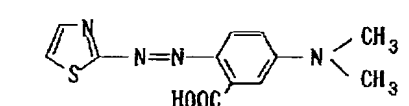
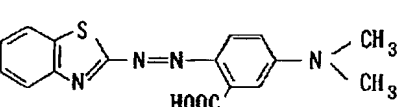
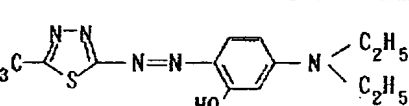
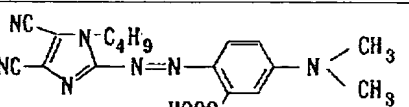
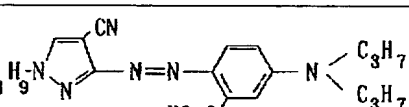
特開昭62-30090号公報に記載の実施例6、12、13で作製した記録媒体（それぞれ比較例1～3とする）と実施例1～3でとの保存安定性について比較した。温度70℃、湿度80%で400時間置いたときの λ_{\max} での吸収のピーク高さがどの程度残存するかを測*

*定した。実施例1～3のニッケルキレート化合物が保存安定性に優れていることがわかった。その結果を下記の表に示す。

【0061】

【表3】

表 3

	アゾ系化合物	金属	保存安定性
比較例1		Ni ²⁺	45%
比較例2		Cu ²⁺	32%
比較例3		Ni ²⁺	30%
実施例1		Ni ²⁺	82%
実施例2		Ni ²⁺	58%
実施例3		Ni ²⁺	77%

【0062】

レート化合物を用いた光学記録媒体は、中心波長 600
 ~700nm のレーザー光で記録再生特性に優れ、高密*

*度記録が可能であり、耐光性、耐久性に優れ、工業的に
 極めて有用なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D	233/68		C 0 7 D 233/68	
	233/90		233/90	
	261/14		261/14	
	263/28		263/28	
	285/08		285/08	
	285/135		285/12	E

(72) 発明者 前田 修一
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内